

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179704

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 7 月 18 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/16	K J J			
C 0 8 K 3/22	K J F			
5/13	K J J			
5/14				
5/18	K J K			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-324186

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 12 月 22 日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目 474 番地 2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目 474 番地 2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 斉藤 保志

神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目 474 番地 2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) フッ化ビニリデンとエチレン性不飽和単量体の共重合体からなるフッ素ゴム、(B) 有機過酸化物、(C) 2 価の金属水酸化物または 2 価の金属酸化物、(D) 有機塩基、および (E) フェノール系化合物または芳香族アミン系化合物からなるフッ素ゴム組成物。

【効果】 有機過酸化物で安価に容易に加硫可能であり、しかも保存安定性が良好である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、(B) 有機過酸化物、

(C) 2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種、(D) 有機塩基、および(E) フェノール系化合物および芳香族アミン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とするフッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機過酸化物加硫を目的としたフッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムの有機過酸化物による加硫において、トリアリルイソシアヌレート等の不飽和多官能性化合物、水酸化カルシウム等の2価の金属水酸化物、およびジアザビスクロウンデセンから誘導される塩等の有機塩基を用いる方法は、ヨウ素または臭素を含有する高価なモノマーを共重合したフッ素ゴムや、オニウム塩の存在下にアルカリ処理を行ったフッ素ゴムを用いる方法と比較して、安価にしかも容易に加硫が可能である方法として知られている【特開平1-198654】。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前述の不飽和多官能性化合物、2価の金属水酸化物、および有機塩基をブレンドする方法は、有機過酸化物加硫用の特別な加硫部位を有するフッ素ゴムを必要としない優れた方法であるが、実際の加硫工程前の保存中に前記フッ素ゴムブレンド物が常温で加硫が徐々に進行してしまうという保存安定性の問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、(A) フッ化ビニリデンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、(B) 有機過酸化物、(C) 2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種、(D) 有機塩基、および(E) フェノール系化合物および芳香族アミン系化合物から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とするフッ素ゴム組成物を提供するものである。

【0005】 本発明に用いられる(A)成分のフッ素ゴムは、フッ化ビニリデンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体からなる共重合体である。エチレン性不飽和単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、プロピレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、フッ化ビニル、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフ

2

ルオロ（ヘキシルビニルエーテル）等のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類等が例示される。

【0006】 これらのうちフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体が好ましく採用される。ここで、フッ化ビニリデンの共重合割合は所望の物性、共重合するエチレン性不飽和単量体の種類などにより適宜採用されるが、通常は0.1～90モル%のものが採用される。フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体は、耐エンジンオイル性に優れた加硫フッ素ゴムが得られるため好ましい。特に、フッ化ビニリデン重合単位を0.1～70モル%、テトラフルオロエチレン重合単位を20～60モル%、プロピレン重合単位を10～50モル%の割合で含む3元系共重合体は、加硫フッ素ゴムの耐エンジンオイル性、加硫特性、加硫物性がバランスよく優れているため好ましく採用される。

【0007】 また、本発明の組成物によれば、(A)成分のフッ素ゴムに易加硫部位が導入されていなくとも良好な加硫特性を有し、また優れた物性を有する加硫物を得ることができる。ここで、易加硫部位としては、ポリマー鎖中に導入した臭素、ヨウ素、および二重結合などであり、例えば、ヨウ素化合物、臭素化合物等の単量体を共重合する方法、あるいは二重結合を付与する加熱処理やオニウム塩存在下のアルカリ処理などにより導入され得る。

【0008】 (A)成分のフッ素ゴムの製造には塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の各種重合方式の採用が可能であり、フリーラジカル開始剤を使用する触媒重合法、電離性放射重合法、レドックス系重合法等が適宜採用され得る。

【0009】 本発明に用いられる(B)成分の有機過酸化物は、加硫剤として用いられる-O-O-結合をもつ有機化合物であり、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイド等が採用される。それらを具体的に例示すれば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-ヘキシン-3, α , α' -ビス-*t*-ブチルパーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、1,1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらのうち、 α , α' -ビス-*t*-ブチルパーオキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-ヘキサンが好ましく使用できる。これら有機過酸化物の使用量は、フッ素ゴム100重量部当たり0.5～10重量

部、好ましくは1～5重量部の範囲である。

【0010】本発明の組成物においては、(C)成分の2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種および(D)成分の有機塩基が配合されていることにより加硫反応が促進される。

【0011】(C)成分の2価の金属水酸化物または2価の金属酸化物としては、マグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛等の水酸化物または酸化物を挙げることができる。これら金属水酸化物、金属酸化物の使用量は、フッ素ゴム100重量部当たり1～20重量部、好ましくは2～10重量部の範囲である。ただし、それ以上用いることは差し支えない。

【0012】(D)成分の有機塩基としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルメチルアンモニウム、8-ベンジル- (5, 4, 0) -ジアザビシクロウンデセニウムクロライド、p-トルエンスルホン酸、(5, 4, 0) -ジアザビシクロウンデセニウム、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリブチル- (メトキシプロピル) -ホスホニウムクロライド、ベンジルトリオクチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド等の有機オニウム化合物やトリエチルアミン、ピリジン、(5, 4, 0) -ジアザビシクロウンデセン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスファイト等の窒素またはリン含有の化合物が例示される。これらは単独で、または2種以上の混合物として用いられる。これら有機塩基の使用量は、フッ素ゴム100重量部に対して通常0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部の範囲である。0.1重量部未満では十分な加硫密度および加硫物性が得られず、また5重量部を超えるとスコーチ現象等の成形加工性に悪影響を及ぼすとともに耐薬品性等の加硫物の特性を低下させる。

【0013】(E)成分のフェノール系化合物または芳香族アミン系化合物は、本発明の組成物の常温での保存安定剤や加硫時の加硫遅延剤としてはたらく。

【0014】フェノール系化合物としては、フェノール、クレゾール、p-メトキシフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、トリブチル-p-フェニルフェノール、アリルフェノール等が好ましく用いられる。

【0015】芳香族アミン系化合物としては、アニリン類およびその誘導体、パラフェニレンジアミン類およびその誘導体、ナフチルアミン類およびその誘導体、ジフェニルアミン類およびその誘導体等が好ましく用いられる。

【0016】これらのフェノール系化合物または芳香族アミン系化合物の使用量は、フッ素ゴム100重量部に対して通常0.05～5重量部の範囲である。

【0017】本発明の組成物には、従来加硫ゴムの製造に際して通常使用されるカーボンブラック、ファインシリカ、クレイ、タルクのごとき補強剤、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の加硫助剤、その他の充填剤、顔料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、内部離型剤等を添加、配合してもよい。また、他の合成ゴムや天然ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等を混合してもよい。本発明のフッ素ゴム組成物は、上記の各成分をロール、ニーダー、パンバリーミキサー、押出機等の通常のゴムの混練装置で混合することにより容易に得られる。

【0018】このようにして得られたフッ素ゴム組成物は通常法により加硫、成形される。加硫条件は、成形方法や成形品の形状により異なるが、おおむね、100℃～400℃で数秒～5時間程度である。また、加硫物の物性を安定化させるために二次加硫を行ってもよい。二次加硫条件としては、150℃～300℃で30分～48時間程度である。

【0019】

【作用】本発明において、有機塩基と2価の金属水酸化物または酸化物により有機過酸化物が分解し、発生するラジカルをフェノール系化合物または芳香族アミン系化合物で捕捉することにより保存安定性が改善されるものと推定される。

【0020】

【実施例】実施例中、部とあるものは重量部を示す。

【0021】【実施例1】乳化重合法によりフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/プロピレンの共重合割合が35/40/25 (モル比) のフッ素ゴムを製造した。このフッ素ゴム100部に対してMTカーボン30部、パーヘキサ2, 5B (日本油脂社製有機過酸化物、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサンの) 1部、酸化マグネシウム3部、硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.8部、およびp-メトキシフェノール0.2部を2ロールにより均一に混合してフッ素ゴム組成物を得た。このフッ素ゴム組成物のムーニー粘度はML1+4 (121℃) = 58であった。また、このフッ素ゴム組成物を25℃で30日間保存した後のムーニー粘度はML1+4 (121℃) = 60であった。また、このフッ素ゴム組成物を170℃で10分間のプレス加硫および230℃で24時間の二次加硫して物性を測定したところ、硬さ70 (JIS-A)、100%モジュラス5.5MPa、引張強さ16.3MPa、伸び230%であった。

【0022】【実施例2】実施例1でフェノール系化合物p-メトキシフェノールの代りに芳香族アミン系化合物ナウガード445 (ユニロイヤル社製ジフェニルアミン誘導体) を0.2部用いた以外は全く同様にしてゴム組成物を得た。このフッ素ゴム組成物のムーニー粘度はML1+4 (121℃) = 60であり、また、25℃で

5

30日間保存した後のムーニー粘度はML1+4(121℃)=61であった。このフッ素ゴム組成物を170℃で10分間のプレス加硫および230℃で24時間の二次加硫した物性は、硬さ72(JIS-A)、100%モジュラス6.1MPa、引張強さ15.9MPa、伸び220%であった。

【0023】〔実施例3〕乳重合法によりフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンの共重合割合が80/20(モル比)のフッ素ゴムを製造した。このフッ素ゴム100部に対してMTカーボン30部、パーヘキサ2,5Bの1部、酸化マグネシウム3部、硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.8部、および3-メチル-4-イソプロピルフェノール0.2部を2ロールにより均一に混合してフッ素ゴム組成物を得た。このフッ素ゴム組成物のムーニー粘度はML1+4(121℃)=51であった。また、このフッ素ゴム組成物を25℃で30日間保存した後のムーニー粘度はML1+4(121℃)=52であった。また、このフッ素ゴム組成物を170℃で10分間のプレス加硫および230℃で24時間の二次加硫して物性を測定したところ、硬さ73(JIS-A)、100%モジュラス5.9MPa、引張強さ15.4MPa、伸び200%であった。

【0024】〔実施例4〕実施例3でフェノール系化合物3-メチル-4-イソプロピルフェノールの代りに芳香族アミン系化合物ノークラックホワイト(大内新興社製パラフェニレンジアミン誘導体)を0.2部用いた以外は全く同様にしてゴム組成物を得た。このフッ素ゴム

6

組成物のムーニー粘度はML1+4(121℃)=50であり、また、25℃で30日間保存した後のムーニー粘度はML1+4(121℃)=52であった。このフッ素ゴム組成物を170℃で10分間のプレス加硫および230℃で24時間の二次加硫した物性は、硬さ73(JIS-A)、100%モジュラス5.7MPa、引張強さ14.6MPa、伸び200%であった。

【0025】〔比較例1〕実施例1でp-メトキシフェノールを用いない以外はまったく同様にしてフッ素ゴム組成物を得た。このフッ素ゴム組成物のムーニー粘度はML1+4(121℃)=58であった。また、このフッ素ゴム組成物を25℃で30日間保存した後のムーニー粘度はML1+4(121℃)=105であった。また、このフッ素ゴム組成物を170℃で10分間のプレス加硫および230℃で24時間の二次加硫して物性を測定したところ、硬さ73(JIS-A)、100%モジュラス6.6MPa、引張強さ16.9MPa、伸び200%であった。

【0026】

【発明の効果】本発明は、安価でしかも容易に有機過酸化物で加硫可能である、保存安定性の良好なフッ素ゴム組成物を提供するものであり、それによる工業的利益は極めて大きい。さらに、種々の優れた加硫物性に基づき、自動車のラジエーター、エンジン回りのオーリング、ガasket、シール材、ダイヤフラム、チューブ、ホース等、食品プラントや化学プラント等の同様の部品等の広範囲の用途において極めて有用である。